Ueber Gesetzmässigkeiten

bei

Oxydationen zweier neuen Chinolinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Paul Conradt

aus Danzig.

München

Dr. H. Lüneburg, Verlag.

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0159

Ueber Gesetzmässigkeiten

bei

Oxydationen zweier neuen Chinolinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Paul Conradt

aus Danzig.

München

Dr. H. Lüneburg, Verlag.

1894.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. v. Miller für die mir erteilten äusserst wertvollen Ratschläge und für das mir stets bezeugte grosse Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Zugleich erlaube ich mir, Herrn Dr. J. Plöchl, Privatdocent an der Kgl. technischen Hochschule und Assistent im organischen Laboratorium, für die freundliche und hilfreiche Unterstützung verbindlichst zu danken.

Bei der Oxydation von Chinolinalkylderivaten mit Chromsäuregemischen hat sich eine gewisse Gesetzmässigkeit herausgestellt[1]), die von W. v. Miller in den Berichten der deutschen Chemisch. Gesellschaft ausführlich beschrieben worden ist.

Es werden hierbei im Allgemeinen nur die Seitenketten angegriffen.

Sämtliche im Pyridin-Kern durch Alkyl substituirte Chinolinderivate gehen hierbei in die betreffenden Chinolincarbonsäuren über.

Wenn zwei Methyle im Pyridin-Kern mit einander in Concurrenz treten, so erweist sich das in der α-Stellung befindliche als das stärkste, das in der γ-Stellung als das schwächste.

Wenn ein Pyridinmethyl mit einem Benzolmethyl in Concurrenz tritt, so erweist sich nach den bisherigen Fällen das letztere als das schwächere.

Auch das schwache in γ-Stellung befindliche Methyl erwies sich noch stärker als ein Benzolmethyl in p-Stellung; denn Paramethyllepidin gibt Lepidinparacarbonsäure[2]). Eine längere Pyridinalkyl-Seitenkette erweist sich im allgemeinen schwächer als eine kürzere; aber selbst wenn ein α-Alkyl im Pyridin-Kern eine längere

---

1) Bd. 23 p. 2252.

2) Daniel, Bd. 22 p. 2265.

Seitenkette repräsentirt, zeigt es sich doch noch stärker als Benzolmethyl.

Wenn im Pyridin-Kern zwei Alkyle von verschiedener Länge in Concurrenz treten, so erweist sich, wie erwähnt, die längere Seitenkette als die schwächere.

Wenn zwei Methyle des Pyridin-Kerns mit einem Benzolmethyl concurriren, so wird zuerst das Benzolmethyl, dann die Methyle im Pyridin-Kern und zwar in der Reihenfolge von der γ- zur α-Stellung oxydirt.

In unvorhergesehener Weise änderte sich diese Reihenfolge in einem Falle, wo in der α-Stellung des Pyridins sich ein Aethyl, im Benzol in der Para-Stellung ein Methyl, und endlich auch ein Methyl in der β-Stellung des Pyridins sich befand. Man hätte erwarten sollen, dass zunächst das Benzolmethyl, dann das α-Aethyl, endlich das β-Methyl oxydirt werden würde. Statt dessen wurde bei der Oxydation von α-Aethyl-β-methyl-paratoluchinolin Paramethyl-α-äthylchinolin-β-carbonsäure [1]) gebildet. Es wurde also zuerst das β-Methyl angegriffen, also gerade dasjenige Methyl, welches sich dem Benzolmethyl durch seine Stelle im Pyridin-Kern und dem α-Aethyl dadurch überlegen zeigen sollte, dass es die kürzere Seitenkette repräsentirt.

Dass diese Beziehung eines Benzolmethyls mit der α-Aethyl-Gruppe speciell der Para-Stellung zukommt, geht aus den Resultaten folgender zwei Versuche hervor:

α-Aethyl-β-methyl-orthotoluchinolin gibt in normaler Weise α-Aethyl-β-methylchinolin-orthocarbonsäure, und α-Aethyl-β-methyl-para-orthodimethylchinolin gibt α-Aethyl-β-methyl-paramethylchinolinorthocarbonsäure [2]). Dieser bisher einzige Ausnahmsfall von der Regel wurde von W. v. Miller l. cit. zu deuten gesucht.

---

1) Harz, Bd. 18 p. 3396.

2) Jungmann, Bd. 23 p. 2273.

Treten zwei Methyle im Benzol-Kern mit einander in Concurrenz, so ergibt sich aus den bisherigen Versuchen, dass die Ortho-Stellung stärker ist, als die Para- und Ana-Stellung; denn das α-Methyl-para-orthotrimethylchinolin gibt α-Methyl-orthomethylchinolin-paracarbonsäure und Ortho-ana-dimethylchinolin gibt Orthomethylchinolin-ana-carbonsäure.

Bezüglich der Widerstandsfähigkeit der Methyle im Chinolinmolekül dürfte schon jetzt folgende Reihenfolge als höchst wahrscheinlich angenommen werden:

Das stärkste Methyl ist das α-Methyl, daran schliesst sich das β-, dann das γ-Methyl; hierauf folgen die Benzol-Methyle und zwar zunächst das Ortho-, dann das meta-, hierauf das para- und endlich schliesst diese Reihe das Ana-Methyl, als das wenigst widerstandsfähige.

Aus all dem Gesagten ergibt sich:

1. Die Widerstandsfähigkeit der Seitenketten im Chinolinmolekül gegen Chromsäuremischungen ist abhängig von ihrer Stellung. Ferner ist die Festigkeit der Pyridinalkyl-Seitenketten ausserdem abhängig von ihrer Länge; je kürzer, desto stärker, je länger, desto schwächer.

Eine Ausnahme besteht, wenn α-Aethyl mit β-Methyl bei Anwesenheit von einem Methyl in Para-Stellung concurrirt, dann zeigt das α-Aethyl dem β-Methyl gegenüber die oben beschriebene überraschende Widerstandsfähigkeit.

Herr Professor v. Miller beauftragte mich nun, neue Anhaltspunkte für die Gesetzmässigkeit der Oxydationen mit Chromsäuregemischen bei den Alkylchinolinen zu liefern, die Oxydation zweier neuen Chinolinderivate, des α-Methylorthoanachinolins und des α-Aethyl-β-methyl-o-ana-chinolins vorzunehmen.

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung dieser Chinoline diente als Basis das asymmetrische Para-Xylidin.

Meine Arbeit zerfiel in folgende Teile:

I.

a) Condensation des asymmetrischen Para-Xylidins mit Paraldehyd und conc. Salsäure.
b) Oxydation des entstandenen neuen Chinolinderivates.
c) Carboxylabspaltung dieser neu erhaltenen Säure, um zu ermitteln, welches Methyl oxydirt worden ist.

II.

a) Condensation des asymmetrischen Para-Xylidins mit Propylaldehyd und conc. Salzsäure.
b) Oxydation des entstandenen neuen Chinolinderivates.
c) Carboxylabspaltung dieser neu erhaltenen Säure, um zu ermitteln, welches Alkyl oxydirt worden ist.

I.

Condensation des asymmetrischen Para-Xylidins mit Paraldehyd und conc. Salzsäure.

Je 100 g p-Xylidin werden mit 200 g reiner concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 7—8 Stunden lang erhitzt und hiebei langsam 150 g Paraldehyd zutropfen gelassen.

Das Erhitzen dauerte 7—8 Stunden, und ich beobachtete, dass während des Erhitzens sich das salzsaure Xylidin mit gelber Farbe löste, welche Farbe beim weiteren Erhitzen in braun überging, wobei eine geringe Harzbildung eintrat.

Nachdem ich das braune, flüssige Reactionsprodukt mit 2 Liter Wasser verdünnt hatte, filtrirte ich vom Harz ab.

Da man annehmen konnte, dass etwas von dem Xylidin unverändert geblieben war, so wurde die wässerige Lösung mit Natriumnitrit diazotirt und längere Zeit erwärmt; dann wird die Lösung wieder vom Harz filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt, die Base mit Aether aufgenommen, mit kohlensaurem Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und die Base fractionirt.

Bei 250° C. ging ein braunes Oel über, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde.

Zur Reinigung wurde die Base ins Pikrat verwandelt. Man löst die Base in Alkohol und gibt etwas mehr als die berechnete Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung hinzu, worauf sich das Pikrat ausscheidet. Zur Reinigung wird es nochmals aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt. Das Pikrat sintert bei 150° zusammen und schmilzt bei 152—153° C. Es krystallisirt in Prismen.

Das Pikrat wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade (mit der vierfachen Menge Natronlauge, welche fünffach mit Wasser verdünnt wird) zerlegt, die freigewordene Base mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Bei 262° C. destillirt ein fast farbloses Oel über, welches trotz mehrwöchentlichen Stehens über Schwefelsäure nicht fest wurde.

Aus 300 g Para-Xylidin erhielt ich so 65 g Base.

Sie gibt mit Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure krystallinische Salze, welche in Wasser leicht löslich sind.

Die Salze mit Pikrinsäure, Chromsäure, sowie das Platindoppelsalz sind dagegen in Wasser schwer löslich. Die Analyse der Base gab folgende Werte:

1) 0,0765 g Base gaben 0,2358 g CO_2 und 0,066 g H_2O.
2) 0,1386 g Base gaben 0,4281 g CO_2 und 0,1066 g H_2O.
3) 0,1788 g Base gaben 0,5526 g CO_2 und 0,1264 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N$:	Gefunden:
	84,05 % C.
84,21 % C.	84,23 % C.
	84,28 % C.

Berechnet für H:	Gefunden:
7,61 %	9,58 % H.
	8,54 % H.
	7,85 % H.

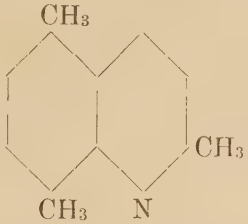
0,1271 g Base gaben 9,5 ccm Stickstoff bei 17° C. und 725 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
8,18 % N.	8,30 % N.

Da der Prozess offenbar analog der Chinaldinreaction verläuft, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$C_8H_{11}N + 2C_2H_4O = C_{12}H_{13}N + 2H_2O + 2H$$

und als Constitution dürfen wir der Basis aus Analogiegründen [1]) wohl folgende geben:



und sie als Ortho-ana-Dimethyl-chinaldin bezeichnen.

Schwefelsaures Salz.

$C_{12}H_{13}N . H_2SO_4 + H_2O$.

Es wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Aether fällt das Salz in Form von kleinen weissen Nadeln aus.

Es ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich und enthält ein Molekül Krystallwasser.

Die Schwefelsäure- und Krystallwasserbestimmung gab folgende Zahlen:

1) Bd. 16 p. 2465. Döb. & v. Miller, Ber. d. D. Chem. Ges.

0,1228 g lufttrockene Substanz bei 100° C. getrocknet gab 0,0079 g Wasser ab.

0,1442 g lufttrockene Substanz gaben mit $BaCl_2$ versetzt 0,1161 g $BaSO_4$, was 0,0488 g H_2SO_4 entspricht.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N . H_2SO_4 + H_2O$:		Gefunden:
H_2SO_4	34,14 %	33,84 %
H_2O	6,27 %	6,43 %

Salzsaures Salz.
$C_{12}H_{13}N . HCl$.

Dies wird erhalten, indem man die Base in verdünnter Salzsäure auflöst und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockene abdampft. Die Krystallmasse, welche hierbei hinterbleibt, löst man in Alkohol auf.

Nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure fällt dasselbe in kleinen weissen Nadeln ohne Krystallwasser aus.

Bei der Chlorbestimmung sind folgende Zahlen erhalten worden: 0,4983 g lufttrockene Substanz gaben beim Ausfällen des Chlors mit salpetersaurem Silber 0,3404 g AgCl, entsprechend 0,0865 g HCl.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N . HCl$:	Gefunden:
Cl	Cl
17,10 %	16,89 %

Salpetersaures Salz.
$C_{12}H_{13}N . HNO_3$.

Es wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure. Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in Warzen aus.

Es enthält kein Krystallwasser.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden folgende Werte gefunden.

0,3140 g Substanz gaben 37 ccm Stickstoff bei 19° C. und 704 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N . HNO_3$:	Gefunden:
11,96 % N.	12,1 % N.

Chromsaures Salz.

$(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$.

Dasselbe wurde durch Zusatz einer Lösung von doppeltchromsaurem Natrium zur salzsauren Lösung der Base erhalten.

Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen orangefarbenen Nadeln. Schmelzpunkt 75° C. Das Salz ist frei von Krystallwasser. Bei der Chromoxydbestimmung wurden folgende Werte erhalten:

0,0985 g Substanz gaben 0,0266 g Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$:	Gefunden:
27,27 % Cr_2O_3	27,01 %

Platindoppelsalz.

$(C_{12}H_{13}N . HCl)_2PtCl_4$.

Dasselbe wird durch Zusatz von heissem Platinchlorid zur erhitzten salzsauren Lösung der Base in Form von orangegelben Krystallnadeln erhalten.

Es enthält kein Krystallwasser, Schmelzpunkt 220° C.

Die Platinbestimmung gab folgende Werte:

0,1239 g lufttrockene Substanz gaben nach dem Glühen 0,0319 g Platin.

Berechnet für $(C_{12}H_{13}N . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 25,38 %	25,75 %

Pikrinsaures Salz.

$C_{12}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Es wird erhalten durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol fällt es in kleinen rhombischen Prismen aus. Es enthält kein Krystallwasser. Schmelzpunkt 152°.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2700 g Substanz gaben 34,6 ccm Stickstoff bei 20° C. und 727 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N . C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
14 % N.	14,08 % N.

Jodmethylat des o-a-Dimethylchinaldins.

$C_{12}H_{13}N . CH_3J + 2H_2O.$

Auf dem Wasserbade erhitzt bildet sich das Jodmethylat sehr schwer. Leichter dagegen beim Erhitzen mit CH_3J im zugeschmolzenen Rohr auf 170°. Nach achtstündigem Erwärmen erstarrt ein Theil des Röhreninhalts beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Das gebildete Jodmethylat wurde in Alkohol gelöst und mit viel Aether ausgefällt. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser in schönen, kleinen, gelben Nadeln, welche beim Stehen an der Luft braun werden.

Die Jodbestimmung gab folgende Werte:

0,2317 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° C. getrocknet 0,0241 g H_2O ab.

0,4052 g lufttrockene Substanz gaben mit $AgNO_3$ 0,2750 g $AgJ = 0{,}1486$ g J.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N \cdot CH_3J + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	10,31 %	10,40 %
J	36,39 %	36,67 %

Platindoppelsalz des Chlormethylats.
$(C_{12}H_{13}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4 + xH_2O$.

Das Filtrat, welches bei der Bestimmung des Jods im Jodmethylat erhalten wird, enthält nach der Entfernung des Ag mit HCl das Chlormethylat, welches nach dem Einengen seiner wässerigen Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in schönen orangegelben Nadeln ausfällt.

Leider konnte mit dem Salz keine Analyse vorgenommen werden, da sich dasselbe beim Trocknen auf Thon sofort zersetzt.

Oxydation der Base $C_{12}H_{13}N$ mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure.

Je 5 g Base werden in 20 g Schwefelsäure (1 : 1) gelöst, und 10 g Chromsäure in 110 g Schwefelsäure (1 : 1) langsam zutropfen gelassen. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler erwärmt. Nach einstündigem Erhitzen war die Reaction beendet und stellte der Kolbeninhalt eine Lösung von der rein grünen Farbe des Chromoxyds dar. Darauf wurde das Reactions-Produkt mit 2 Liter Wasser verdünnt, alsdann in der

Wärme das Chromoxyd mittelst Ammoniak als Hydroxyd gefällt und heiss filtrirt. Das Filtrat ward dann auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren zur Staubtrockene verdampft. Aus diesem bis zur Staubtrockene eingedampften Filtrat wird die Säure durch mehrmaliges Kochen mit Alkohol gelöst. Die alkoholische Lösung der Säure wird dann auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis der Alkohol fast gänzlich entfernt ist, worauf eine dunkelbraun gefärbte schmierige Masse zurückbleibt. Diese wird mit heissem Wasser ausgekocht, worauf die Säure in Lösung geht.

Diese wässerige Lösung der Säure wird vom Harz filtrirt, mehrmals mit Tierkohle aufgekocht und die filtrirte Lösung dann bis zur Krystallisation eingedampft. Die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigte Säure krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, welche sich bei weiterem Eindampfen zu kleinen Blättchen vereinigen, welche beim Trocknen auf Thon sich etwas bräunen. Schmelzpunkt der Säure 210°.

Aus über 100 g Base erhielt ich so 1,5 g Säure.

Die Analyse der Säure ergab folgende Zahlen:

0,121 g Substanz gaben 0,3172 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N.COOH$:	Gefunden:
H	H
5,47 %	6,03 %
C	C
71,64 %	71,49 %

0,1373 g Substanz gaben 8,6 ccm Stickstoff bei 18° C. und 724 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
N	N
6,96 %	6,92 %

Destillation der Säure mit Natronkalk.

Um die Constitution dieser Säure zu erkennen, wurde dieselbe mit Natronkalk destillirt, wobei eine Carboxylabspaltung erwartet werden konnte. Entweder musste hierbei o- oder ana-Methylchinaldin entstehen, je nachdem das Methyl in der Ana- oder Orthostellung oxydirt worden war. Es konnte hierbei aber auch Dimethylchinolin entstehen, dann war das Methyl im Pyridin-Kern oxydirt worden. Die Identificirung des Destillationsproduktes war wegen der geringen Ausbeute etwas schwierig. Von den zu erwartenden Basen sind zwei bekannt, das Ana-Methylchinaldin dagegen unbekannt.

Nicht ganz ein Gramm reiner Säure wurde mit der vierfachen Menge Natronkalk gemischt und in kleinen Portionen der trockenen Destillation unterworfen, wobei eine ölige Flüssigkeit überging. Dieselbe wurde in saurer Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, um etwa vorhandene Kohlenwasserstoffe, welche sich bei der Destillation mit Natronkalk gebildet haben konnten, abzutreiben. Darauf wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht, um allenfallsige Phenole zu binden, und endlich die Base mit Wasserdampf überdestillirt.

Da wegen der geringen Menge ein Fractioniren unmöglich war, verwandelte ich die Base zur Reinigung in das Pikrat. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol hatte das Pikrat den constanten Schmelzpunkt von 167° C.

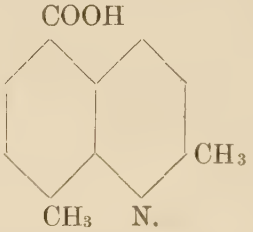
Da anzunehmen war, dass ein Methyl im Benzolkern oxydirt worden war, so musste ich zunächst den Schmelzpunkt meines Pikrates mit dem von O. Doebner und W. v. Miller aus o-Methylchinaldin dargestellten vergleichen. Der Schmelzpunkt dieses Pikrates ist aber nicht bekannt und ich stellte mir daher das o-Methyl-

chinaldin nach der von O. Doebner und W. v. Miller angegebenen Methode aus o-Toluidin dar, verwandelte dieses ins Pikrat und erhielt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol gleichfalls den constanten Schmelzpunkt 167° C.

Ebenso stellte ich mir noch aus einigen Tropfen meiner aus der Säure durch Carboxylabspaltung erhaltenen Base das Platindoppelsalz dar, welches sich bei 238° C. schwarz färbt und bei 245° C. schmilzt. Gleichzeitig stellte ich mir das Platindoppelsalz des o-Methylchinaldins dar. Auch dieses färbte sich bei 238° schwarz und schmolz bei 245°.

Wie die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte der beiden Pikrate und der beiden Platinate zeigt, ist die durch Carboxylabspaltung erhaltene Base identisch mit dem von O. Doebner und W. v. Miller aus o-Toluidin dargestellten o-Methylchinaldin.

Demnach kommt der Carbonsäure die folgende Constitution zu:



Es ist demnach ein Methyl im Benzolkern, und zwar das in der Ana-Stellung, ganz so, wie es zu erwarten war, zu Carboxyl oxydirt worden.

Die Analyse des Pykrates der durch Carboxylabspaltung erhaltenen Base gab folgende Werte:

0,2120 g Substanz gaben 28,2 ccm Stickstoff bei 15,5° C. und 712 mm Barometerstand.

0,1940 g Substanz gaben 0,3785 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	N
14,50 %	14,48 %
C	C
52,85 %	53,19 %
H	H
3,65 %	3,91 %

II.

Condensation des asymmetrischen Para-Xylidins mit Propylaldehyd und conc. Salzsäure.

Je 100 g Para-Xylidin werden mit 200 g conc. Salzsäure gemischt, worauf das Ganze zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Dieses feste salzsaure Para-Xylidin wird 5—6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, wobei man tropfenweise 150 g Propylaldehyd zutropfen lässt. Auch hier trat eine gelbliche Lösung der festen Masse ein, welche allmählich in braun überging und den charakteristischen Chinaldingeruch zeigte.

Das entstandene flüssige Reactionsprodukt wurde mit 2 Liter Wasser verdünnt und vom Harz filtrirt. Da man auch hier annehmen konnte, dass ein Teil des Xylidins unverändert geblieben war, so wurde die Lösung ebenfalls mit Natriumnitrit diazotirt und längere Zeit erwärmt. Hierauf wird die Lösung wieder vom Harz filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge übersättigt, die Base mit Aether aufgenommen, mit kohlensaurem Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und die Base destillirt.

Bei 270—280° C. ging ein braunes Oel über, welches beim Stehen in Eis zu einer krystallinischen Masse

erstarrte. Um einen genauen Schmelzpunkt und Siedepunkt der Base zu erhalten, wurden 70 g derselben zur Reinigung ins Pikrat verwandelt.

Man löst die Base in Alkohol und gibt etwas mehr als die berechnete Menge Pikrinsäure in alkoholischer Lösung hinzu. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat aus. Zur Reinigung wird es nochmals aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, umkrystallisirt.

Es schmilzt bei 166—67° C. und krystallisirt in Prismen.

Nun wurde das Pikrat mit der vierfachen Menge Natronlauge, welche noch mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt war, in einem Kolben vermischt und durch Einleiten von Wasserdampf zerlegt.

Die frei gewordene Base wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet, der Aether abdestillirt, und der Rückstand fractionirt.

Bei 291° C. destillirt ein fast farbloses Oel über, welches nach dem Erkalten erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther erhielt ich schöne, farblose, fast 1 cm dicke Krystalle, welche Tafeln des monoklinen Systems bilden, wegen Unebenheit der Flächen aber nicht gemessen werden konnten.

Schmelzpunkt 69° C.

Mit Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, Salpetersäure, gibt sie krystallinische Salze, welche in Wasser leicht löslich sind.

Die Salze mit Pikrinsäure, Chromsäure, sowie das Platindoppelsalz sind dagegen im Wasser schwer löslich.

Die Analyse der Base gab folgende Werte:

0,3307 g Substanz gaben 21,6 ccm Stickstoff bei 24° C. und 714 mm Berometerstand.

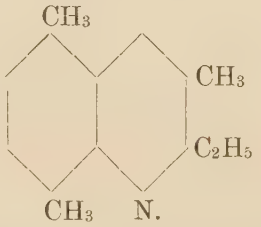
0,2810 g Substanz gaben 0,8678 g CO_2 und 0,2183 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N$:	Gefunden:
N	N
7,03 %	6,92 %
C	C
84,42 %	84,22 %
H	H
8,54 %	8,63 %

Da der Prozess offenbar analog der Chinaldinreaction verläuft, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$C_8H_{11}N + {}_2C_3H_6O = C_{14}H_{17}N + {}_2H_2O + {}_2H.$$

Aus Analogiegründen dürfen wir der Basis folgende Constitution geben:



und sie als α-Aethyl-β-methyl-o-a-Dimethylchinolin bezeichnen.

Salzsaures Salz.

$C_{14}H_{17}N$. HCl.

Es wird erhalten, indem man die Basis in verdünnter Salzsäure auflöst, und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockene eindampft.

Die Krystallmasse, welche hierbei hinterbleibt, löst man in wenig Alkohol auf, gibt viel Aether hinzu, wobei eine milchige Trübung eintritt und beim Verdunsten des Aethers sich das Salz in kleinen weissen Nadeln ohne Krystallwasser ausscheidet.

Die Chlorbestimmung gab folgende Werte:

0,2389 g Substanz gaben mit $AgNO_3$ versetzt 0,1485 g $AgCl = 0{,}0367$ Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N \cdot HCl$:	Gefunden:
Cl	Cl
15,09 %	15,36 %

Salpetersaures Salz.

$C_{14}H_{17}N \cdot HNO_3$.

Es wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure.

Beim Stehen über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in schönen rhombischen Tafeln aus. Es enthält kein Krystallwasser.

Eine Stickstoffbestimmung des Salzes gab folgende Zahlen: 0,2437 g Substanz gaben 24,5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N \cdot HNO_3$:	Gefunden:
N	N
10,68 %	10,95 %

Chromsaures Salz.

$(C_{14}H_{17}N)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$.

Es wird erhalten, indem man die Base zu einer Lösung von doppeltchromsaurem Natrium in verdünnter Salzsäure hinzugibt. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen orangefarbenen Nadeln.

Schmelzpunkt 95° C.

Das Salz ist frei von Krystallwasser. Bei der Chromoxydbestimmung wurden folgende Werte erhalten:
0,1857 g Substanz gaben 0,046 g Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{14}H_{17}N)_2Cr_2O_7H_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3	Cr_2O_3
24,79 %	24,77 %

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Es wird erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, fällt das Salz in kleinen orangefarbenen Nädelchen aus. Es ist frei von Krystallwasser.

Schmelzpunkt 215° C.

Bei der Platinbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden.

0,2501 g Substanz gaben beim Glühen 0,0608 g Pt.

Berechnet für $(C_{14}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt 24,04 %	24,31 %

Pikrinsaures Salz.

$C_{14}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Es wird erhalten durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man es in schönen gelben Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser.

Schmelzpunkt 166—67°.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1434 g Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 25° C.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	N
13,08 %	13,32 %

Jodmethylat des α-Aethyl-β-methyl-o-a-Dimethylchinolins.
$C_{14}H_{17}N \cdot CH_3J$.

Es wird erhalten durch 10—12 stündiges Erhitzen der Base mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 190°. Das gebildete Jodmethylat wurde in Alkohol gelöst und mit viel Aether ausgefällt. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich.

Es krystallisirt in schönen kleinen gelben Nadeln, welche beim Stehen an der Luft sich etwas bräunen und kein Krystallwasser enthalten. Die Jodbestimmung gab folgende Werte:

0,1835 g Jodmethylat gaben mit $AgNO_3$ versetzt 0,1220 g AgJ = 0,0659 g J.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J	J
36,18 %	35,91 %

Platindoppelsalz des Chlormethylats.
$(C_{14}H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$.

Das Filtrat, welches bei der Bestimmung des Jods im Jodmethylat erhalten wird, enthält nach der Entfernung des Ag mit HCl das Chlormethylat, welches sich nach dem Einengen seiner wässerigen Lösung auf Zusatz von Platinchlorid in schönen orangegelben Nadeln absetzt. Es ist frei von Krystallwasser.

Die Analyse gab auf die Formel

$(C_{14}H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$

stimmende Zahlen:

0,1781 g lufttrockene Substanz gaben nach dem Glühen 0,0411 g Pt.

Berechnet für $(C_{14}H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	Pt
23,23 %	23,08 %

Oxydation des α-Aethyl-β-methyl-o-a-Dimethylchinolins mit Chromsäure und conc. Schwefelsäure.

Je 5 g Base wurden in 20 g Schwefelsäure (1 : 1) gelöst, und 10 g Chromsäure in 110 g Schwefelsäure (1 : 1) langsam zutropfen gelassen. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler erwärmt.

Nach ½ stündigem Erhitzen trat eine heftige Reaction ein, so dass ein Teil der unveränderten Base zum Kühler hinausgeschleudert wurde.

Nach Beendigung der Reaction stellte der Kolbeninhalt eine Lösung von der rein grünen Farbe des Chromoxyds dar.

Um die zu heftige Reaction zu verhindern, nahm ich bei den folgenden Portionen eine etwas verdünntere Schwefelsäure (1 : 2), worauf die Oxydation glatt verlief uud nach einer Stunde beendet war.

Die Reactionsprodukte wurden je mit 2 Liter Wasser verdünnt, alsdann in der Wärme das Chromoxyd mittelst Ammoniak als Hydroxyd gefällt und heiss filtrirt. Das Filtrat wird dann unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade zur Staubtrockene verdampft. Aus diesem bis zur Staubtrockene eingedampften Filtrat wird die Säure durch mehrmaliges Kochen mit Alkohol aufge-

nommen. Die alkoholische Lösung der Säure wird dann noch mit Alkohol und heissem Wasser verdünnt und in kleinen Portionen mehrmals mit Tierkohle ausgekocht. Die filtrirte Lösung wird bis zur Krystallisation eingedampft. Die Säure scheidet sich auf der Oberfläche der Verdampfungsflüssigkeit in kleinen Blättchen ab. Sie wird filtrirt, aus den verschiedenen Portionen gesammelt, und das Filtrat weiter eingedampft. Beim weiteren Eindampfen verharzt die Säure etwas und färbt sich schwarzbraun.

Die Säure wurde mehrfach aus ganz verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt, worauf sie sich in kleinen farblosen Blättchen beim Eindampfen ausschied.

Auf Thon getrocknet bräunt sie sich ein wenig.

Aus 30 g Base erhielt ich so 1,5 g reine Säure und 2—3 g unreine Säure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 228° C. und sie krystallisirt ohne Krystallwasser, reagirt in wässeriger Lösung schwach sauer, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem äusserst wenig löslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem verhältnismässig leicht löslich, in Benzol, Aether, Petroläther und Ligroïn ist sie unlöslich.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1890 g Substanz gaben 10,8 ccm Stickstoff bei 21° C. und 727 mm Barometerstand.

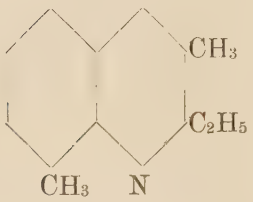
Berechnet für $C_{13}H_{14}N.COOH$:	Gefunden:
N	N
6,11 %	6,21 %

Destillation der Säure mit Natronkalk.

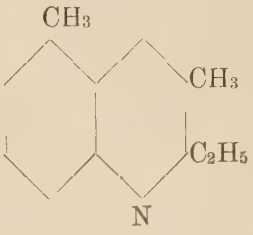
Um die Constitution dieser Säure zu erkennen, wurde dieselbe mit Natronkalk destillirt, um eine Carboxylabspaltung zu bewirken.

Da nur ein Methyl oxydirt worden war, so konnte ich bei der Carboxylabspaltung eine der drei folgenden Basen erhalten:

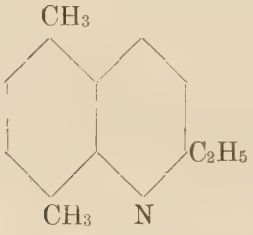
Entweder:
I



Oder:
II



Oder:
III



Von diesen 3 Basen ist nur die erste bekannt, und wurde dieselbe von Harz aus o-Toluidin mit Propylaldehyd dargestellt, die beiden anderen aber sind unbekannt.

Da aus der bei den Oxydationen mit Chromsäuregemischen beobachteten Gesetzmässigkeit anzunehmen war, dass ich die erstere erhalten würde, so musste meine durch Carboxylabspaltung erhaltene Base mit der von Harz aus o-Toluidin und Propylaldehyd dargestellten identisch sein, also gleichen Schmelz- und Siedepunkt haben. Im anderen Falle wäre eines der anderen beiden Methyle oxydirt worden und es läge eine der beiden noch unbekannten Basen vor.

1,2 g reine Säure und 2 g unreine Säure wurden zusammen mit der vierfachen Menge Natronkalk gemischt

und in 12 kleinen Portionen der trockenen Destillation unterworfen, wobei neben Kohlenwasserstoffen eine ölige Flüssigkeit überging, welche in einem U-Rohr in etwas Salzsäure aufgefangen wurde.

Die salzsaure Lösung der erhaltenen Base wurde mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, um Kohlenwasserstoffe zu entfernen, und dann übersättigt mit Natronlauge, wobei sich die Base an der Oberfläche als dunkelbraune ölige Flüssigkeit abschied. Diese wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und die zurückbleibende freie Base zur Reinigung ins Pikrat verwandelt.

Das Pikrat, welches ich auf diese Weise erhielt, sah ganz schwarz aus, war also noch sehr unrein.

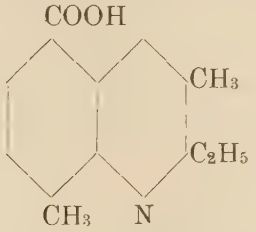
Das Pikrat krystallisirte ich mehrmals aus Alkohol um, doch wollte es seine Farbe nicht recht ändern, sah vielmehr immer noch dunkelbraun aus.

Ich verwandelte daher das Pikrat wieder in die freie Base und fractionirte sie aus einem ganz kleinen Fractionskölbchen, wobei einige Tropfen Oel übergingen, die den charakteristischen Chinaldingeruch besassen. Die jetzt erhaltene Base wurde wieder ins Pikrat verwandelt, das Pikrat in viel Alkohol gelöst, und diese Lösung mehrmals mit Tierkohle gekocht. Die filtrirte Lösung bis zur Krystallisation eingedampft schied ein anscheinend reines Pikrat ab, welches den Schmelzpunkt 187° C. zeigt, der mit dem Schmelzpunkt des Pikrates der Harz'schen Base übereinstimmte.

Dieses reine Pikrat wurde nun nochmals in die freie Base übergeführt und letztere mit Petroläther versetzt in einen Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen war die Base auskrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt 44° C. Auch dieser stimmte mit dem Schmelzpunkt der Harz'schen Base überein.

Wie die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte, sowohl der beiden Basen selbst, als auch ihrer Pikrate, zeigt, ist die von mir durch Carboxylabspaltung erhaltene Base identisch mit der von „Harz“ aus o-Toluidin und Propylaldehyd dargestellten.

Demnach kommt der Carbonsäure die folgende Constitution zu:



Es ist demnach ein Methyl im Benzolkern, und zwar wiederum das in der ana-Stellung, wie es die bisherigen Beocachtungen erwarten liessen, zu Carboxyl oxydirt worden.

Es ist also bei vorliegender Arbeit die bei Oxydationen mit Chromsäuregemischen aufgestellte Gesetzmässigkeit bei meinen beiden neuen Chinolinbasen experimentell neuerdings bewiesen.

Curriculum vitae.

Paul Conradt, geboren am 2. Januar 1866 zu Danzig, besuchte vom 8. Lebensjahre an das Realgymnasium zu St. Petri und Pauli in Danzig, welches er Ostern 1887 absolvirte. Darauf widmete er sich auf den Universitäten zu Berlin, Greifswald, München und der Kgl. technischen Hochschule daselbst dem Studium der Chemie, welchem er bis jetzt oblag.